



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11236293 A**(43) Date of publication of application: **31.08.99**

(51) Int. Cl.

C30B 29/06
H01L 21/02
H01L 21/208
H01L 21/66

(21) Application number: **10042627**(22) Date of filing: **24.02.98**(71) Applicant: **SUMITOMO METAL IND LTD**

(72) Inventor:
OKUI MASAHIKO
NISHIMOTO MANABU
EGASHIRA KAZUYUKI
KUBO TAKAYUKI
KIZAKI SHINGO
HORII JUNJI

**(54) HIGH QUALITY SILICON SINGLE CRYSTAL
WAFER**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To expand the grown-in-defect-free region within the wafer surface and to provide the high quality, large-diameter and long-size wafer by appropriately setting the conditions of single crystal growth using a Czochralski method to control the position in which a ring-shaped oxidation-induced stacking fault (R-OSF) is generated.

SOLUTION: This single crystal wafer material is grown by pulling up a silicon single crystal under conditions of 1,250 to 1,000°C of the slow cooling temp. range and 37 hr of the pulling up time, to make the vacancy concn. and the interstitial silicon atom concn., both of which

are incorporated within the single crystal, as equal as possible to each other and also as uniform as possible. At the same time, the outer diameter of R-OSF, the inner diameter or outer diameter of the oxygen precipitation promoted region, etc., are controlled so as to be 260% of the diameter of the grown crystal, to reduce or eliminate grown-in defects such as dislocation clusters. Observation of each of the outer diameter of R-OSF, etc., is performed by immersing a wafer worked from an as-grown silicon single crystal in a Cu solution to deposit Cu on the wafer, subjecting the resulting wafer to Cu decoration heat treatment at 900°C for 20 min and thereafter, observing the treated wafer with an X-ray topograph.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-236293

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 3 0 B	29/06	C 3 0 B	29/06 B
H 0 1 L	21/02	H 0 1 L	21/02 B
	21/208		21/208 P
	21/66		21/66 N

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平10-42627	(71) 出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成10年(1998) 2月24日	(72) 発明者	奥井 正彦 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内
		(72) 発明者	西元 学 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内
		(72) 発明者	江頭 和幸 佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地住 友シチックス株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 押田 良久 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高品質シリコン単結晶ウェーハ

(57) 【要約】

【目的】 R-OSF (リング状の酸化誘起積層欠陥) の発生位置を制御して、Grown-in欠陥の発生を抑制して、デバイス特性に優れた半導体材料を供給できる。

【構成】 CZ法によって引上げられる際に1250℃～1000℃の温度範囲で徐冷されたシリコン単結晶ウェーハであって、R-OSFの外径、酸素析出促進領域の内径または外径、酸素析出量が小さい領域の外径、若しくは赤外散乱体が検出される円形領域の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれ、かつ転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶ウェーハ。この高品質シリコン単結晶ウェーハの転位クラスター欠陥の観察に際し、As-grown状態のウェーハにCuデコレーション熱処理を行なってX線トポグラフにて観察することも、As-grown状態のウェーハにセコエッチングを行ない、光学顕微鏡を用いて欠陥観察を行うことも可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラスキー法によって引上げられる際に1250℃～1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成されるシリコン単結晶ウェーハであって、As-grown状態の単結晶から加工したウェーハをCu溶液に浸けて、Cuを付着させ、900℃×20minのCuデコレーション熱処理を行ない、X線トポグラフにて観察した場合に、リング状の酸化誘起積層欠陥の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれ、かつ転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶ウェーハ。

【請求項2】 チョクラスキー法によって引上げられる際に1250℃～1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成されるシリコン単結晶ウェーハであって、As-grown状態の単結晶から加工したウェーハをCu溶液に浸けて、Cuを付着させ、900℃×20minのCuデコレーション熱処理を行ない、X線トポグラフにて観察した場合に、酸素析出促進領域の内径または外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれ、かつ転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶ウェーハ。

【請求項3】 チョクラスキー法によって引上げられる際に1250℃～1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成される酸素濃度の低いシリコン単結晶ウェーハであって、As-grown状態の単結晶から加工したウェーハを熱処理炉内に650℃で投入して、投入後8℃/min以下で昇温して900℃×20時間および1000℃×10時間で熱処理を行い、X線トポグラフにて観察した場合に、リング状の酸素析出量が小さい領域の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれ、かつAs-grown状態のウェーハに900℃×20minのCuデコレーション熱処理を行ない、X線トポグラフにて観察した場合に、転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶ウェーハ。

【請求項4】 チョクラスキー法によって引上げられる際に1250℃～1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成される酸素濃度の低いシリコン単結晶ウェーハであって、As-grown状態の単結晶から加工したウェーハを熱処理炉内に650℃で投入して、投入後8℃/min以下で昇温して900℃×20時間および1000℃×10時間で熱処理を行い、X線トポグラフにて観察した場合に、酸素析出促進領域の内径または外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれ、かつAs-grown状態のウェーハに900℃×20minのCuデコレーション熱処理を行ない、X線トポグラフにて観察した場合に、転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶ウェーハ。

【請求項5】 チョクラスキー法によって引上げられる際に1250℃～1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成されるシリコン単結晶ウェーハであって、

As-grown状態の単結晶から加工したウェーハを赤外散乱トモグラフィを用いて、赤外散乱体を計測した場合に、その赤外散乱体が検出される円形領域の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれ、かつAs-grown状態のウェーハに900℃×20minのCuデコレーション熱処理を行ない、X線トポグラフにて観察した場合に、転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶ウェーハ。

【請求項6】 転位クラスター欠陥の観察に際し、As-grown状態のウェーハにCuデコレーション熱処理を行なってX線トポグラフにて観察するのに代えて、As-grown状態のウェーハにセコエッチングを行ない、光学顕微鏡を用いて欠陥観察を行うことを特徴とする請求項1乃至5のうちいずれかに記載の高品質シリコン単結晶ウェーハ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体材料として使用されるシリコン単結晶ウェーハに関し、さらに詳しくは、チョクラスキー法（以下、CZ法という）によって育成されたデバイス特性に優れた高品質シリコン単結晶ウェーハおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体材料に用いられるシリコン単結晶を育成させるには種々の方法があるが、なかでもCZ法が広く採用されている育成方法である。

【0003】 図1は、通常のCZ法による単結晶の育成に用いられている単結晶育成装置の模式的断面図である。図1に示すように、ルツボ1は有底円筒状の石英製の内層保持容器1aと、この内層保持容器1aの外側に嵌合された同じく有底円筒状の黒鉛製の外層保持容器1bとから構成されている。このような構成からなるルツボ1は、所定の速度で回転する支持軸1cに支持され、ルツボ1の外側にはヒーター2が同心円筒状に配設されている。このルツボ1の内部には、前記ヒーター2の加熱によって溶融された原料の溶融液3が充填されており、ルツボ1の中心には引上げ棒あるいはワイヤー等からなる引上げ軸4が配設されている。この引上げ軸4の先にはシードチャックおよび種結晶5が取り付けられており、単結晶6を育成するため、この種結晶5を溶融液3の表面に接触させる。さらに引上げ軸4を、支持軸1cによって回転されるルツボ1と反対方向に所定の速度で回転させながら種結晶5を引き上げることによって、種結晶5の先端に溶融液3を凝固させて単結晶6を成長させていく。

【0004】 単結晶の育成に際し、最初に結晶を無転位化するために、シード絞りを行う。その後、単結晶のボディ直径を確保するため、ショルダーを形成しボディ直径になったところで肩変えを行ない、ボディ直径を一定にして単結晶本体の育成へ移行する。ボディ直径で所定長さの単結晶を育成すると、無転位の状態で単結晶を溶

融液から切り離すためティル絞りを行なう。そののち、溶融液から切り離された単結晶は育成装置外に取り出され、所定の条件で冷却されて、ウェーハに加工される。このように単結晶から加工されたウェーハは、種々のデバイスの基板材料として用いられる。

【0005】上記の工程で加工されたウェーハの面内には、単結晶の引上げ条件によって、リング状の酸化誘起積層欠陥（以下、R-OSF(Oxidation induced Stacking Fault)という）が発生する場合がある。また、同時にウェーハの面内にはGrown-in欠陥と呼ばれる単結晶の育成時に形成され、育成後に結晶を評価した場合に検出される結晶欠陥が存在する。

【0006】図2は、単結晶育成時の引上げ速度と結晶欠陥の発生位置との一般的な関係を模式的に説明した図である。同図に示すように、CZ法によって育成されるシリコン単結晶では引上げ速度を小さくしていくと、R-OSFが現われる領域が結晶の外周側から内側に収縮していく。したがって、高速で単結晶を育成するとR-OSFの内側領域の結晶がウェーハ全体に広がり、低速で育成するとR-OSFの外側領域の結晶がウェーハ全体に広がる。

【0007】高速で育成された結晶と低速で育成された結晶とでは、ウェーハ面で観察されるGrown-in欠陥が相違する。高速で育成された結晶の場合、すなわち、R-OSFの内側領域では赤外散乱体（同じ欠陥種としてCOP、FPDを含む場合もある）が検出されるのに対し、低速で育成された結晶の場合、すなわち、R-OSFの外側領域では転位クラスターと呼ばれる欠陥が検出される。そして、図2に示すように、R-OSFのすぐ外側には酸素析出が大きい生ずる領域が存在し、この領域を酸素析出促進領域と呼ぶ。

【0008】上記図2で示す結晶欠陥のうち、R-OSFの内側領域で検出される赤外散乱体はウェーハの初期の酸化膜耐圧特性の劣化因子であり、一方、R-OSFの外側領域で検出される転位クラスターもデバイス特性を劣化させる因子である。ところで、R-OSFをウェーハ面内に発生させると、結晶面内には赤外散乱体と転位クラスターがともに現れることになるが、R-OSFに近接する内側領域には赤外散乱体が観察されない領域があるとともに、R-OSFおよび酸素析出促進領域に近接する外側領域にはGrown-in欠陥が検出されない無欠陥領域が存在する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ウェーハに発生する酸化誘起積層欠陥は酸化熱処理時に生ずる格子間型の転位ループであるが、デバイスの活性領域であるウェーハ表面に生成し、成長した場合にはリーク電流の原因となり、デバイス特性を劣化させる欠陥となる。このため、単結晶を育成する際には、ウェーハ面内に発生するR-OSFの位置を制御している。

【0010】通常、ウェーハ面内でのR-OSFの発生を抑

制するため、R-OSFの発生位置をウェーハの外周部に限定する条件で単結晶を育成している。ところが、R-OSFの発生位置は、引上げ速度の他に、単結晶育成時の最高温部（融点～1250℃）の温度領域で決定され、引上げ時の最高温部での熱履歴に影響されることが確認されている。そのため、R-OSFの発生位置を決定するには、育成される単結晶の引上げ軸方向の最高温部での温度勾配と引上げ速度に留意しなければならない。すなわち、引上げ速度が同じであれば温度勾配を小さくすること、または温度勾配が同じであれば引上げ速度を速くすることによって、R-OSFの発生位置をウェーハの外周部に限定することができる。

【0011】ウェーハ面内に発生するR-OSFの位置やその幅を確認するには、As-grown状態の単結晶から加工したウェーハをCu溶液に浸けて、Cuを付着させ、900℃×20minのCuデコレーション熱処理を行ない、X線トポグラフによって欠陥分布を観察するのが効果的である。また、前述のR-OSFのすぐ外側に存在する酸素析出促進領域の位置も、同様の方法によって確認することができる。

【0012】シリコン単結晶が、例えば、 $13 \times 10^{17} \text{ atom s/cm}^3$ 以下の低酸素である場合には、上記の方法ではR-OSFが明確にならないことがある。この場合には、R-OSFの位置を確認するには、As-grown状態の単結晶から加工したウェーハを熱処理炉内に650℃で投入して、投入後8℃/min以下で昇温して900℃×20時間および1000℃×10時間で熱処理を行い、X線トポグラフにてリング状の酸素析出量が小さい領域を観察すればよい。また、同様の方法によって、R-OSFのすぐ外側に存在する酸素析出促進領域の位置や幅も確認することができる。

【0013】さらに、R-OSFの発生位置を確認するには、As-grown状態の単結晶から加工したウェーハを赤外散乱トモグラフィを用いて、赤外散乱体を計測した場合に、その赤外散乱体が検出される円形領域の外径を基準にすることによっても確認することができる。

【0014】最近、デバイス工程の低温化や育成される単結晶の低酸素化にともない、R-OSFによるデバイスへの悪影響が抑えられ、酸化誘起積層欠陥に起因するデバイス特性の劣化はさほど問題にならなくなった。一方、Grown-in欠陥のうち赤外散乱体、転位クラスターはともにデバイス特性を劣化させる因子であるから、これらのGrown-in欠陥のウェーハ面内での密度を低減させることがより重要になる。Grown-in欠陥の密度の低い領域は前述のR-OSFに近接する無欠陥領域が相当するが、その領域は限定されており、非常に狭い領域に限られている。

【0015】従来から、Grown-in欠陥のウェーハ面内での密度を低減させるため、種々の方法が提案されている。例えば、特開平8-330316号公報では、単結晶育成時の引上げ速度と結晶内の温度勾配を制御して、転位クラスターを生成させることなく、R-OSFの外側領域のみを

10

20

30

40

50

結晶全面に拡げる方法が提案されている。しかし、提案の方法では極めて限定された面内の温度勾配と上げ条件が同時に要求されるので、今後、一層大口径化し、大量生産を要求されるシリコン単結晶の育成において、新たな改善が要求される。

【0016】次に、特開平7-257991号公報および Journal of Crystal Growth 151, (1995) 273~277頁では、単結晶の引上げ軸方向の温度勾配を大きくすることにより、高速引上げ条件でR-OSFを結晶の内側に消滅させることができ、R-OSFの外側領域を結晶全面に生成させる方法が開示されている。しかし、これらで開示された方法では、結晶面内での温度勾配の分布、すなわち、ウェーハ面内における温度分布の均一性や取り込まれる点欠陥の面内での均一化に対する配慮がなされていない。言い換えると、ウェーハ面内におけるGrown-in欠陥を低減化する手段について考慮されておらず、単にR-OSFを内側に収縮させたとしても、ウェーハ面に転位クラスターが観察されるのは従来の結晶と同様である。したがって、開示された方法によっても、Grown-in欠陥の低密度化に対応したウェーハを加工することができない。

【0017】本発明は、上述した従来の結晶欠陥に関する問題に鑑みてなされたものであり、単結晶の育成条件によってR-OSFの発生位置を制御して、ウェーハ面内にGrown-in欠陥である赤外散乱体や転位クラスターのない領域を拡大でき、しかも育成に際し、大口径化、長尺化が図れる高品質シリコン単結晶を提供することを目的としている。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため、従来の条件で育成された単結晶ウェーハでのR-OSFの発生位置とその幅に対する転位クラスターの発生状況を調査した。以下の説明において、ウェーハの結晶面内におけるR-OSFの発生位置を明確にするため、結晶（ウェーハ）の中心から外周までの距離（半径）をRとし、結晶の半径方向のR-OSFの発生位置をrとして、結晶の中心に発生する場合を $r=0$ で示し、結晶の外周に発生する場合を $r=R$ で示すこととした。

【0019】上記の調査結果によれば、従来の育成条件では、結晶面内に発生するR-OSFが $r=2/3R$ になると、R-OSFの外側領域に転位クラスターが出現するようになり、通常、 $r=1/2R$ 以下では転位クラスターが存在する。ところで、 $r=1/2R$ 以下のように、R-OSFの内側領域が狭くなれば、内側領域に発生する赤外散乱体の密度を小さくすることができるので、酸化膜の初期耐圧特性(TZDB)を向上させることができる。その際に、R-OSFの外側に発生する転位クラスターの発生を抑制できれば、酸化膜の初期耐圧特性(TZDB)の向上とともに、デバイス特性の改善を図ることができる。

【0020】本発明者らは、上記の着眼点に基づいてさらに検討を進めた結果、従来の条件で育成された単結晶

ウェーハに比べ、R-OSFの外側領域に転位クラスターが存在しない無欠陥領域を拡大させて、結晶面内の全体においてGrown-in欠陥を低密度にすることを可能にした。具体的には、単結晶をCZ法で育成する際に凝固界面（融点）~1250℃の領域での温度分布および1250℃~1000℃の温度範囲における熱履歴を制御し、結晶面内に取り込まれる空孔と格子間シリコン（Si）原子の濃度をできるだけ面内で同一、かつ均一にすることによって、転位クラスターの発生を抑制した。

10 【0021】すなわち、空孔の濃度が格子間Si原子の濃度よりも大きくなりすぎた領域では赤外散乱体が生成し、格子間Si原子が空孔の濃度よりも大きくなりすぎた領域では転位クラスターが生成されることを見出して、ウェーハの結晶面内における空孔と格子間Si原子との濃度差を極めて小さなものとして、Grown-in欠陥の発生を抑制した。

【0022】本発明はこのような知見に基づいて完成されたものであり、下記の(1)~(5)の高品質シリコン単結晶ウェーハを要旨としている。

20 【0023】(1)CZ法によって引上げられる際に1250℃~1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成されるシリコン単結晶ウェーハであって、As-grown状態の単結晶から加工したウェーハをCu溶液に浸けて、Cuを付着させ、900℃×20minのCuデコレーション熱処理を行ない、X線トポグラフにて観察した場合に、R-OSFの外径が育成された結晶の直径の0~60%の範囲に含まれ、かつ転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶ウェーハ。

30 【0024】(2)CZ法によって引上げられる際に1250℃~1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成されるシリコン単結晶ウェーハであって、As-grown状態の単結晶から加工したウェーハをCu溶液に浸けて、Cuを付着させ、900℃×20minのCuデコレーション熱処理を行ない、X線トポグラフにて観察した場合に、酸素析出促進領域の内径または外径が育成された結晶の直径の0~60%の範囲に含まれ、かつ転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶ウェーハ。

40 【0025】(3)CZ法によって引上げられる際に1250℃~1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成される酸素濃度の低いシリコン単結晶ウェーハであって、As-grown状態の単結晶から加工したウェーハを熱処理炉内に650℃で投入して、投入後8℃/min以下で昇温して900℃×20時間および1000℃×10時間で熱処理を行い、X線トポグラフにて観察した場合に、リング状の酸素析出量が小さい領域の外径が育成された結晶の直径の0~60%の範囲に含まれ、かつAs-grown状態のウェーハに900℃×20minのCuデコレーション熱処理を行ない、X線トポグラフにて観察した場合に、転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶ウェーハ。

【0026】(4)CZ法によって引上げられる際に1250℃～1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成される酸素濃度の低いシリコン単結晶ウェーハであって、As-grown状態の単結晶から加工したウェーハを熱処理炉内に650℃で投入して、投入後8℃/min以下で昇温して900℃×20時間および1000℃×10時間で熱処理を行い、X線トポグラフにて観察した場合に、酸素析出促進領域の内径または外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれ、かつAs-grown状態のウェーハに900℃×20minのCuデコレーション熱処理を行ない、X線トポグラフにて観察した場合に、転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶ウェーハ。

【0027】(5)CZ法によって引上げられる際に1250℃～1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上の条件で育成されるシリコン単結晶ウェーハであって、As-grown状態の単結晶から加工したウェーハを赤外散乱トモグラフィを用いて、赤外散乱体を計測した場合に、その赤外散乱体が検出される円形領域の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれ、かつAs-grown状態のウェーハに900℃×20minのCuデコレーション熱処理を行ない、X線トポグラフにて観察した場合に、転位クラスター欠陥がないことを特徴とする高品質シリコン単結晶ウェーハ。

【0028】上記(1)～(5)の高品質シリコン単結晶において、転位クラスター欠陥の観察に際し、As-grown状態のウェーハにCuデコレーション熱処理を行なってX線トポグラフにて観察するのに代えて、As-grown状態のウェーハにセコエッチングを行ない、光学顕微鏡を用いて欠陥観察を行うことも可能である。

【0029】本発明の高品質シリコン単結晶において、R-OSFの発生領域の発生位置の基準として、R-OSFの外径の他に、酸素析出促進領域の内径または外径および赤外散乱体が検出される円形領域の外径を基準としているのは、ウェーハの面内に発生するR-OSFの幅の変動やR-OSFが現れたり、現れなかったりする発生状況が単結晶の育成時における熱履歴に依存するので、これらの要因を排除して、R-OSFの発生位置を制御するためである。また、R-OSFの外径を基準としているのは、熱履歴に依存してR-OSFの発生幅が変化する場合であっても、外径位置は変動しないからである。酸素析出促進領域の内径または外径を基準としているのは、酸素析出促進領域が結晶面で消滅し内径を基準にできない場合を想定したためである。さらに、リング状の酸素析出量が小さい領域の外径を基準としているのは、単結晶の低酸素化ともな

ってR-OSFは明確に現れない場合を考慮したためである。

【0030】さらに、R-OSFの発生位置を育成された結晶の直径の0～60%の範囲に規定しているのは、この範囲内であれば、Grown-in欠陥を極端に減少させ、あるいは無くすることができるからである。通常、特定の単結晶育成装置と育成条件に応じて、育成速度の変更試験を行

い、事前に前記図2に相当する育成速度とR-OSFの発生位置との関係を把握しておき、育成速度を制御することによって、R-OSFの発生位置が結晶直径の所定の位置に現れるようにする。

【0031】シリコン単結晶が低酸素である場合に、R-OSFの位置を確認する処理として、ウェーハを熱処理炉内に650℃で投入して、投入後8℃/min以下で昇温して900℃×20時間および1000℃×10時間の熱処理を規定しているが、この一例として、投入後5℃/minで昇温して900℃×20時間で熱処理し、次いで10℃/minで昇温して1000℃×10時間で熱処理するようなヒートパターンが挙げられる。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明の高品質シリコン単結晶ウェーハでは、CZ法で育成する際に1250℃～1000℃の温度範囲における熱履歴を制御し、結晶面内に取り込まれる空孔と格子間シリコン(Si)原子の濃度をできるだけ面内全体に均一にすることが必要になる。そのとき、結晶面内に取り込まれる空孔の濃度は、育成される単結晶の温度分布の影響を受ける。

【0033】図3は、育成される単結晶の温度分布とそれに基因する空孔の挙動を説明する図である。図3(a)は軸方向の温度勾配が大きい場合の育成状況を、(b)は温度勾配が小さい場合の育成状況を示している。(a)に示す単結晶では軸方向での温度勾配が大きくなっており、結晶面の外周部ほど低温化が著しく、単結晶に現れる等温度分布線は外周部になるほど温度勾配が大きくなる。これに対し、(b)に示す単結晶では軸方向の温度勾配が小さく、理想的には等温度分布線が平坦になるか、または等温度分布線が熔融液側に対して凸状態(以下、単に下凸状態という)で、結晶面の外周部において軸方向の温度勾配が小さくなっている。

【0034】図3(a)に示すように温度勾配が大きくなると、結晶面内に取り込まれた空孔は、軸方向の凝固界面側に拡散する坂道拡散によって、消滅する量が大きくなって、結晶面内に保持される空孔の濃度は小さくなる。この場合に、半径方向で軸方向の温度勾配が異なることによって結晶面内に取り込まれる空孔の濃度は同じではなく、低温化が著しい外周部になるほど、空孔濃度は低くなる。一方、図3(b)に示すように温度勾配が小さくなると、結晶面内の空孔濃度は均一化するとともに、径方向の濃度分布も安定化する。

【0035】図4は、単結晶の育成における凝固界面近傍および融点～1250℃の温度範囲における空孔と格子間Si原子の結晶面内での濃度分布の変化状況を示す図である。同図(a)は凝固界面近傍での濃度分布を、(b)～(c)は融点～1250℃の温度範囲での濃度分布の変化状況を示しており、図中で空孔濃度はC_Vで、格子間Si原子濃度をC_Iでそれぞれ表示している。

【0036】図4(a)に示すように、最初に凝固界面近

傍においては、空孔と格子間Si原子の結晶面内への取り込みが行われるが、その場合は空孔も格子間Si原子も固液界面では熱平衡温度で取り込まれ、空孔の熱平衡濃度が格子間Si原子の熱平衡濃度よりも大きいので空孔の濃度が格子間Si原子の濃度よりも高くなる。

【0037】次いで、融点～1250℃の温度領域になると、図4(b)に示すように、空孔の拡散係数が格子間Si原子の拡散係数より大きいので、空孔の軸方向の坂道拡散と径方向の濃度勾配拡散が促進される。さらに、育成速度が小さくなると空孔の軸方向および径方向の拡散がより顕著になる。このため、軸方向での凝固界面側への坂道拡散による消滅によって、結晶面内での空孔の濃度は小さくなるとともに、径方向での濃度勾配拡散によって、結晶の外周部で空孔の濃度は一層小さくなる。一方、格子間Si原子は、融点～1250℃の温度範囲では空孔に比べて拡散係数が小さいため、軸方向の坂道拡散は小さく、結晶面内で残留するとともに、結晶の外周部においてもそれほど濃度低下を生じない。

【0038】したがって、育成速度を小さく維持した場合には、図4(c)に示すように、結晶の内側では空孔濃度が格子間Si原子濃度よりも大きい、結晶の外周部では格子間Si原子濃度が空孔濃度より大きくなることがある。前述の通り、転位クラスターは過剰な格子間Si原子が凝集したものであると推定されるから、上述のように、結晶の外周部で格子間Si原子濃度が空孔濃度に対して大きくなりすぎた領域では、結晶が冷却される(1000℃前後)にともなって、転位クラスターが生成されることになる。

【0039】さらに、育成が進展して、1250℃～1000℃の温度範囲、特に1250℃の近傍になると、格子間Si原子の拡散係数が空孔の拡散係数よりも大きくなる。そのため、この温度範囲で長時間保持することによって、結晶の外周部における格子間Si原子の濃度勾配拡散を促進することができる。したがって、上記の図4(c)に示すように、結晶の外周部において格子間Si原子濃度が空孔濃度より大きくなる場合であっても、1250℃～1000℃の温度範囲を徐冷することによって、格子間Si原子の径方向の拡散を助長し、格子間Si原子の濃度を減少させて、格子間Si原子が過剰となっていた領域を縮小できる。これによって、結晶の外周領域に転位クラスターが発生するのを抑制することができる。

【0040】本発明のシリコン単結晶ウェーハにおいては、1250℃～1000℃の温度範囲の通過時間が7時間以上になることを要件としている。後述の実施例1では、対象となる高温領域が8時間となるように徐冷された部位では転位クラスターの生成が抑制され、R-OSFの外側の無欠陥領域が大きく拡大している。さらに種々の試験結果によって、1250℃～1000℃の温度範囲の通過時間を7時間以上にするによって、転位クラスターの発生がなくなることを確認している。

【0041】ウェーハの結晶面内において、空孔濃度が格子間Si原子の濃度よりも大きな領域では赤外散乱体が生成し、格子間Si原子濃度が空孔濃度に比して大きな領域では転位クラスターが生成されることは、前述の通りである。ところで、結晶面内で空孔と格子間Si原子の濃度差が小さい領域では、両点欠陥が再結合し、両者が消滅して、結晶面内にはGrown-in欠陥が生成されなくなる。この空孔と格子間Si原子の濃度差が小さい領域を形成するには、結晶面内へ取り込まれる空孔の濃度を均一にするとともに、結晶面内の格子間Si原子の濃度分布に近似させるようにする必要がある。

【0042】上記の濃度分布を実現するには、前記図3(b)に示したように、凝固界面(融点)～1250℃までの温度範囲で、単結晶の等温度分布線を平坦にするか、あるいは等温度分布線を下凸状態として、外周部での軸方向の温度勾配を小さくする必要がある。これにより、この温度領域での空孔の坂道拡散によって結晶面内に保持される空孔の濃度分布は全面にわたり均一になる。一方、格子間Si原子は、凝固界面(融点)～1250℃の温度範囲では空孔に比べて拡散係数が小さいため、軸方向の坂道拡散は小さく、また結晶の外周部においてもそれほど濃度低下を生じないので、空孔と格子間Si原子との濃度差を小さくすることができる。したがって、本発明のシリコン単結晶ウェーハの育成時において、凝固界面(融点)～1250℃までの温度範囲で、単結晶の等温度分布線を平坦にするか、あるいは等温度分布線を下凸状態とするのが望ましい。

【0043】本発明のシリコン単結晶ウェーハでは、上記のように育成条件を改善することによって、R-OSFの外側に出現する転位クラスターの発生を抑制することができ、Grown-in欠陥のない領域を拡大することができる。これによって、デバイス特性を劣化させる赤外散乱体や転位クラスターが生成する領域をウェーハの面内からなくし、優れた特性を発揮する高品質なシリコン単結晶ウェーハを得ることができる。

【0044】

【実施例】本発明のシリコン単結晶ウェーハを評価するため、直径8"φのシリコン単結晶を製造し、R-OSFの形態および結晶欠陥の発生状況について調査した。

【0045】(実施例1)図1に示す単結晶育成装置を用いて、8"φの単結晶を製造する。ルツボ内に結晶用原料としてシリコンの多結晶120kgを充填し、さらに電気抵抗率が10Ωcmになるようにp型ドーパントとしてボロンを添加する。そして、チャンバー内をAr雰囲気にした後、ヒーターのパワーを調整して全ての結晶用原料を溶融する。ルツボ内の溶融液が安定した後、種結晶の下端を溶融液に浸漬し、ルツボおよび引上げ軸を回転させつつ単結晶を引き上げる。

【0046】実施例1では、転位クラスターの生成挙動が育成条件によってどのように変化するかを調査するため

に、ボディ長500mmの部位まで一定の育成速度で、R-OSFを $r=2/5R$ の位置に発生させ、R-OSFの外周部では転位クラスターが生成される条件で結晶育成した。単結晶の引上げがシード絞り、ショルダー形成からボディ本体へ移行したら、結晶直径が維持されるように引き上げ速度とヒーターパワーを調整しながら、所定の結晶長を引き上げる。

【0047】単結晶の引上げ長さが500mmに達したところで、結晶の育成をある時間停止し、育成時の各温度領域を徐冷にした後、結晶育成を続行して引上げ長さが1000mmになったところでテイル絞りの行程に移行した。これによって、転位クラスターの生成が、どのような挙動を示すかについて調査した。比較のために、育成を停止することなく、一定の引上げ速度で育成した単結晶を比較例として育成した。

【0048】図5は、実施例1で引き上げた単結晶をAs-grown状態で縦割りにし、Cuを塗布し、900℃で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフにて観察した結果を模式的に示した図である。同図(a)は比較例を示し、(b)は停止時間8時間の本発明例を示している。本発明例では、比較例に比べ、1200℃～1050℃の温度領域で徐冷された部位では転位クラスターの生成が抑制されており、R-OSFの外側の無欠陥領域が大きく拡大していることがわかる。

【0049】調査結果によれば、結晶育成の停止時間が長くなるほど、転位クラスターの生成が抑制される幅が拡大し、より広い範囲にわたって無欠陥領域が占めることになる。このように育成条件を制御することによって、結晶面内で転位クラスターの発生密度を著しく低下させることができる。

【0050】(実施例2)実施例2では、R-OSFが $r=2/5R$ の位置に発生し、1250℃～1000℃の温度範囲を10時間保持できるように改善したホットゾーンを用いて、引上げ速度をほぼ一定で直径8"φの結晶を育成した場合に、転位クラスターの生成領域の幅がどのように変化するかを調査した。そのため、実施例1と同じ条件で、結晶直径が維持されるように引き上げ速度とヒーターパワーを調整しながら、引上げ長さが100mmに達したところで引上げ速度を一定にして、引上げ長さが1000mmまで育成し、その後テイル絞りの行程に移行した。

【0051】図6は、実施例2で引き上げた単結晶をAs-grown状態で縦割りにし、Cuを塗布し、900℃で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフにて観察した結果を模式的に示した図である。前記の比較例に比べ、R-OSFの外側の転位クラスターが消滅し、無欠陥領域が大きく拡大していることがわかる。

【0052】図7は、実施例2の方法によって育成されたAs-grown状態の結晶におけるFPD欠陥の分布密度をセコエッチングを行って観察した結果を示す図である。通常、1250℃～1000℃の温度範囲で徐冷をしない従来の育

成方法では、R-OSFの外側に転位クラスターが生成されるが、実施例2の育成条件では、結晶面内で転位クラスターが発生しない結晶を得ることができる。一方、R-OSFの内側領域では、実施例2の育成条件によってFPDの発生密度を低減できることが分かる。また、図8は、実施例2の方法によって育成されたAs-grown状態の結晶における赤外散乱体欠陥の分布密度を赤外散乱トモグラフィを用いて測定した結果を示す図である。同図の結果から、赤外散乱トモグラフィを用いて測定しても、R-OSFの発生位置が把握できることが明らかである。

【0053】(実施例3)実施例3では、空孔の取り込み量を均一にするために融点～1250℃の範囲での結晶内の温度分布を均一にし、1250℃～1000℃を10時間保持できるように改善したホットゾーンを用いて、R-OSFの発生位置が $r=1/4R$ で、引上げ速度をほぼ一定で直径8"φの結晶を育成した場合に、赤外散乱体、R-OSFまたは無欠陥領域の発生状況がどのように変化するかを調査した。実施例1と同じ条件で、結晶直径が維持されるように引き上げ速度とヒーターパワーを調整しながら、引上げ長さが100mmに達したところで引上げ速度を一定にして、引上げ長さが1000mmまで育成し、その後テイル絞りの行程に移行した。

【0054】図9は、実施例3で引き上げた単結晶をAs-grown状態でスライス加工し、Cuを塗布し、900℃で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフにて観察した結果を模式的に示した図である。R-OSFの発生位置が $r=1/4R$ で、結晶面内の内側に現れているのに拘わらず、転位クラスターが生成されておらず、無欠陥領域が大きく拡大している。また、R-OSFの発生位置が $r=1/4R$ では、R-OSFの内側領域でも赤外散乱体に起因するFPD欠陥は観察されない。したがって、育成条件を制御することによって、結晶面内で赤外散乱体(FPD、COP)や転位クラスターの密度を低減できることが分かる。

【0055】図10は、実施例3で引き上げた単結晶から加工されたウェーハの初期酸化膜耐圧特性(TZDB)を調査した結果を示した図である。酸化膜厚が25nm、印加条件8M/Vで、R-OSFの位置が $r=1/4R$ でFPD密度が非常に小さい場合には結晶面内のTZDBの良品率は95%以上である。

【0056】(実施例4)実施例4では、空孔の取り込み量を均一にするために融点～1250℃の結晶内の面内の温度分布を均一にし、1250℃～1000℃を10時間保持できるように改善したホットゾーンを用いて、R-OSFが結晶面の内側に閉じる条件で、引上げ速度をほぼ一定で直径8"φの結晶を育成した場合に、赤外散乱体、R-OSFまたは無欠陥領域の発生状況がどのように変化するかを調査した。実施例1と同じ条件で、結晶直径が維持されるように引き上げ速度とヒーターパワーを調整しながら、引上げ長さが100mmに達したところで引上げ速度を一定に

して、引上げ長さが1000mmまで育成し、その後テイル絞りの行程に移行した。

【0057】図11は、実施例4で引き上げた単結晶をAs-grown状態でスライス加工し、Cuを塗布し、900℃で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフにて観察した結果を模式的に示した図である。R-OSFが結晶面の中心で閉じており、酸素析出促進領域が現れているが、転位クラスターが生成されておらず、無欠陥領域が大きく拡大している。また、R-OSFが閉じていることによって、赤外散乱体に起因するFPD欠陥は観察されない。したがって、育成条件を制御することによって、Grown-in欠陥の密度を低減できる。

【0058】実施例4では、さらに酸素析出促進領域も結晶面の内側に閉じる条件となる引上げ速度で育成を行ったが、この場合には、図示しないが、結晶面は酸素析出促進領域も消滅して、無欠陥領域のみになっている。

【0059】実施例4の方法によって製造された単結晶から加工されたウェーハの初期酸化膜耐圧特性(TZDB)を調査したが、実施例3の場合と同様の結果(前記図10)を示した。すなわち、酸化膜厚が25nm、印加条件8M/Vで、R-OSFが内側に消滅したウェーハでは結晶面内のTZDBの良品率は95%以上であった。

【0060】

【発明の効果】本発明の高品質シリコン単結晶ウェーハおよびその製造方法によれば、単結晶の育成条件によってR-OSFの発生位置を制御して、ウェーハ面内にGrown-in欠陥である赤外散乱体や転位クラスターのない領域を拡大することができるので、デバイス特性の優れた半導体材料を供給できる。しかも、本発明の単結晶は結晶の面内に取り込まれる点欠陥の濃度を均一にすることにより育成されるものであるから、その育成に際し大口徑化、長尺化が図れ、製造コストの低減、育成能率の向上が達成される。

【図面の簡単な説明】

【図1】通常のCZ法による単結晶の育成に用いられている単結晶育成装置の模式的断面図である。

【図2】単結晶育成時の引上げ速度と結晶欠陥の発生位

置との一般的な関係を模式的に説明した図である。

【図3】育成される単結晶の温度分布とそれに基因する空孔の挙動を説明する図である。

【図4】単結晶の育成における凝固界面近傍および融点～1250℃の温度範囲における空孔と格子間Si原子の結晶面内での濃度分布の変化状況を示す図である。

【図5】実施例1で引き上げた単結晶をAs-grown状態で縦割りにし、Cuを塗布し、900℃で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフにて観察した結果を模式的に示した図である。

【図6】実施例2で引き上げた単結晶をAs-grown状態で縦割りにし、Cuを塗布し、900℃で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフにて観察した結果を模式的に示した図である。

【図7】実施例2の方法によって育成されたAs-grown状態の結晶におけるFPD欠陥の分布密度をセコエッチングを行って観察した結果を示す図である。

【図8】実施例2の方法によって育成されたAs-grown状態の結晶における赤外散乱体欠陥の分布密度を赤外散乱トモグラフィを用いて測定した結果を示す図である。

【図9】実施例3で引き上げた単結晶をAs-grown状態でスライス加工し、Cuを塗布し、900℃で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフにて観察した結果を模式的に示した図である。

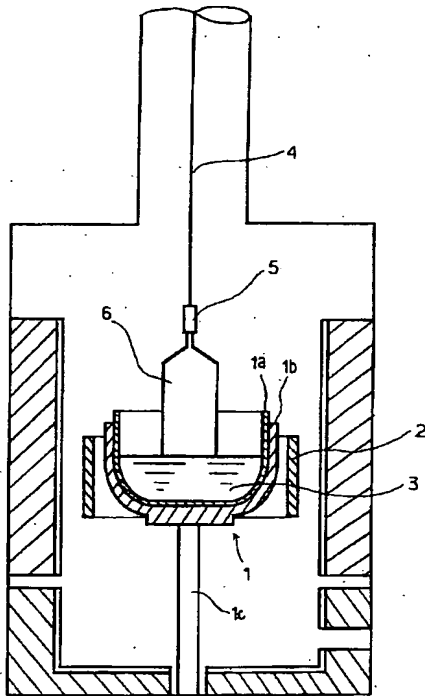
【図10】実施例3で引き上げた単結晶から加工されたウェーハの初期酸化膜耐圧特性(TZDB)を調査した結果を示した図である。

【図11】実施例4で引き上げた単結晶をAs-grown状態でスライス加工し、Cuを塗布し、900℃で熱処理して各欠陥領域を顕在化した後にX線トポグラフにて観察した結果を模式的に示した図である。

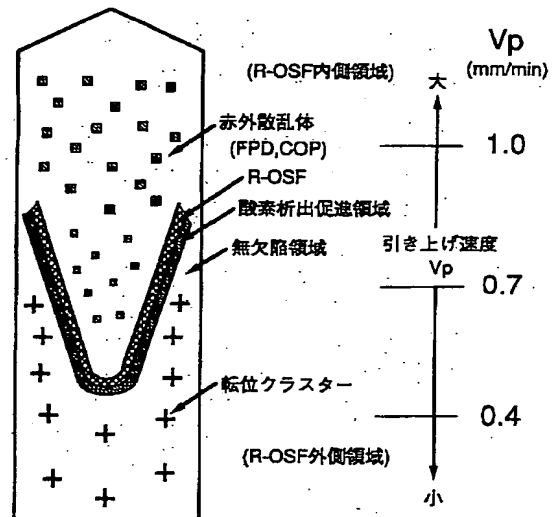
【符号の説明】

- 1 : ルツボ、 1a : 内層保持容器
- 1b : 外層保持容器、 1c : 支持軸
- 2 : ヒーター、 3 : 溶融液
- 4 : 引上げ軸、 5 : 種結晶
- 6 : 単結晶

【図1】

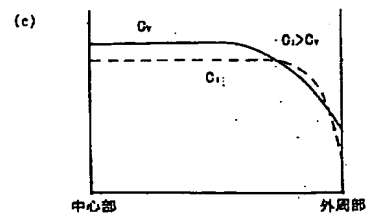
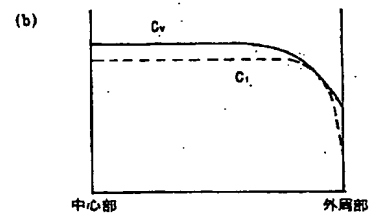
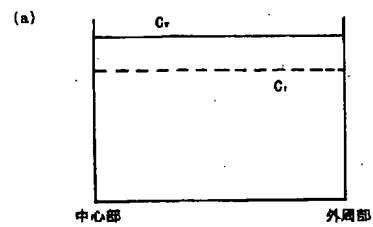
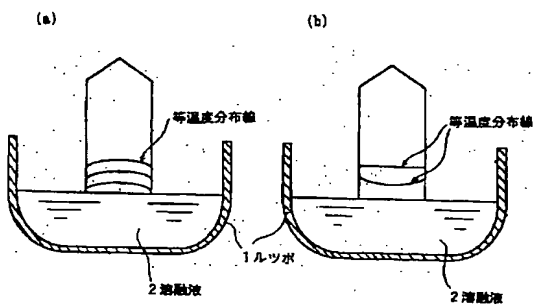


【図2】

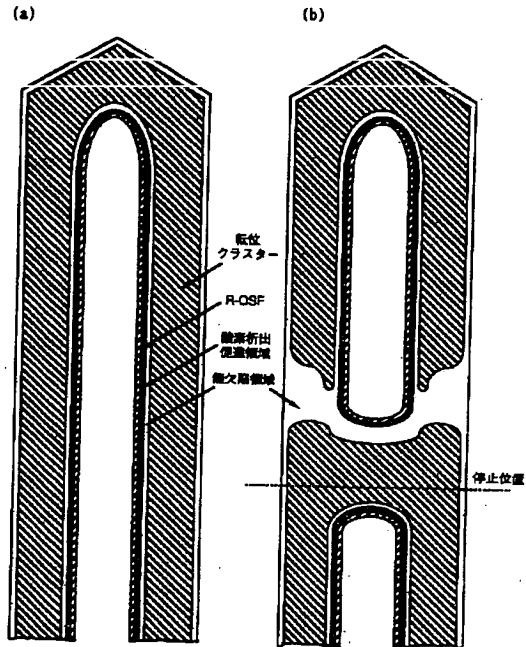


【図4】

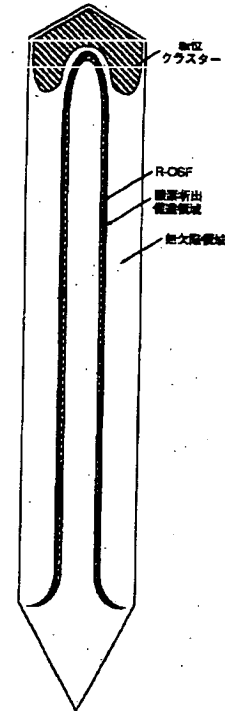
【図3】



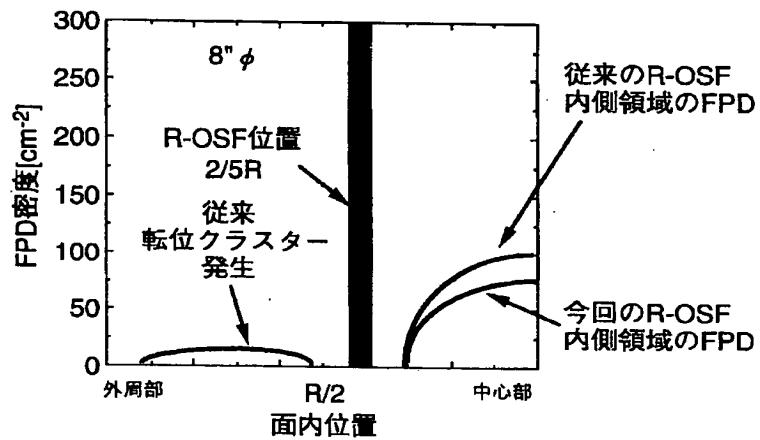
【図5】



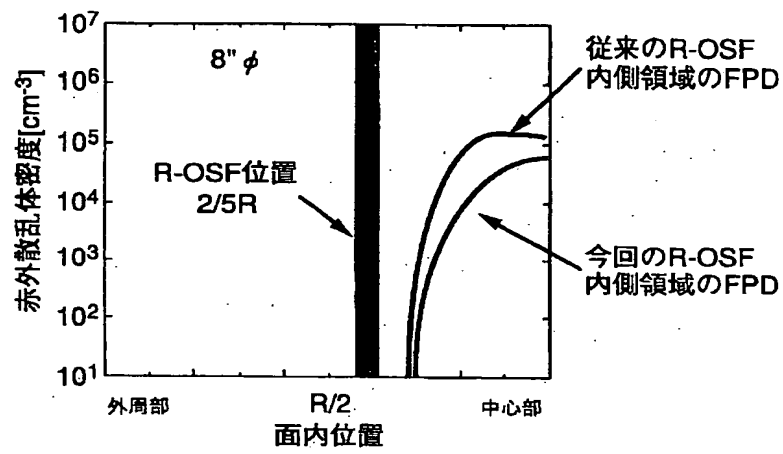
【図6】



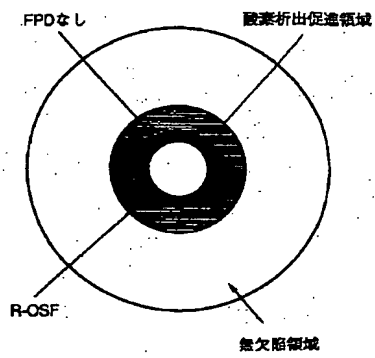
【図7】



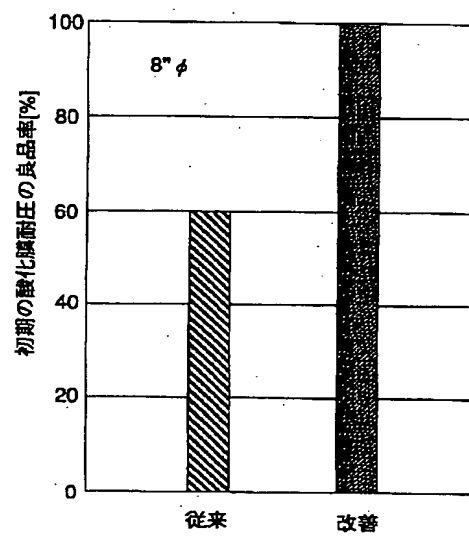
【図8】



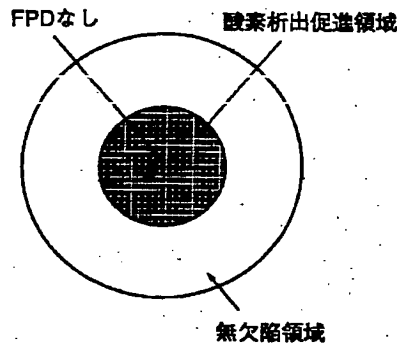
【図9】



【図10】



【図11】



【手続補正書】

【提出日】平成10年10月21日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】上記の工程で加工されたウェーハの面内には、単結晶の引上げ条件によって、リング状の酸化誘起積層欠陥（以下、R-OSF(Ring-Oxidation induced Stacking Fault)という）が発生する場合がある。また、同時にウェーハの面内にはGrown-in欠陥と呼ばれる単結晶の育成時に形成され、育成後に結晶を評価した場合に検出される結晶欠陥が存在する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】本発明の高品質シリコン単結晶において、R-OSFの発生領域の発生位置の基準として、R-OSFの外径の他に、酸素析出促進領域の内径または外径および赤外散乱体が検出される円形領域の外径を基準としているのは、ウェーハの面内に発生するR-OSFの幅の変動やR-OSFが現れたり、現れなかったりする発生状況が単結晶の育成時における熱履歴に依存するので、これらの要因を排除して、R-OSFの発生位置を制御するためである。また、R-OSFの外径を基準としているのは、熱履歴に依存してR-OSFの発生幅が変化する場合であっても、外径位置は変動しないからである。酸素析出促進領域の内径または外径を基準としているのは、酸素析出促進領域が結晶面で消滅し内径を基準にできない場合を想定したため

である。さらに、リング状の酸素析出量が小さい領域の外径を基準としているのは、単結晶の低酸素化にともなってR-OSFは明確に現れない場合を考慮したためである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】図3は、育成される単結晶の温度分布とそれに基因する空孔の挙動を説明する図である。図3(a)は外周側の軸方向の温度勾配が大きい場合の育成状況を、(b)は外周側の温度勾配が小さい場合の育成状況を示している。(a)に示す単結晶では外周側の軸方向での温度勾配が大きくなっており、結晶面の外周部ほど低温化が著しく、単結晶に現れる等温度分布線は外周部になるほど温度勾配が大きくなる。これに対し、(b)に示す単結晶では外周側の軸方向の温度勾配が小さく、理想的には等温度分布線が平坦になるか、または等温度分布線が熔融液側に対して凸状態（以下、単に下凸状態という）で、結晶面の外周部において軸方向の温度勾配が小さくなっている。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】図3(a)に示すように外周側の温度勾配が大きくなると、結晶面内に取り込まれた空孔は、軸方向の凝固界面側に拡散する坂道拡散によって、消滅する量が大きくなって、結晶面内に保持される空孔の濃度は小

さくなる。この場合に、半径方向で軸方向の温度勾配が異なることによって結晶面内に取り込まれる空孔の濃度は同じではなく、低温化が著しい外周部になるほど、空*

*孔濃度は低くなる。一方、図3(b)に示すように外周側の温度勾配が小さくなると、結晶面内の空孔濃度は均一化するとともに、径方向の濃度分布も安定化する。

フロントページの続き

(72)発明者 久保 高行
佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地住
友シチックス株式会社内

(72)発明者 木崎 信吾
佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地住
友シチックス株式会社内

(72)発明者 堀井 淳二
佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地住
友シチックス株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)